

Механизм конденсации при формировании пленок AgCl и NaCl на никелевой подложке

Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков, 61077, Украина,*

Приводятся результаты исследований переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы в островковых вакуумных конденсатах хлоридов серебра и натрия на никелевых подложках. Установлено, что смена механизма конденсации от пар-кристалл к пар-жидкость при осаждении пленок этих химических соединений наблюдается при температурах подложки ниже температуры их плавления. Определены величины переохлаждений при кристаллизации островковых пленок исследуемых веществ на никелевой подложке, которые составили 95 и 369 К для AgCl и NaCl, соответственно.

The paper presents the results of exploring the supercooling under crystallization of the AgCl and NaCl liquid phase in the islands condensed to Ni substrate in vacuum. It is established that the change of the mechanism of condensation from vapour-crystal to vapour-liquid at the deposition of the films of these chemical compounds is observed when the temperatures of the substrate is lower than their melting temperature. The values of supercooling at crystallization on the nickel substrate of island films of substances under study are determined, which make 95 K for AgCl and 369 K for NaCl, respectively.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Сибирский федеральный университет

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Президиум Красноярского научного центра

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, НАНОСТРУКТУРЫ, МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

V СТАВЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Труды научно-технической конференции
с международным участием
15-16 октября 2009 года

Красноярск

Красноярск 2009

На рисунке 3 а приведена микрофотография поверхности порошка УДА/Ni-P. Видно множество мелких частиц со сложной кораллообразной структурой. Средний размер частиц 180 нм, диапазон размеров – от 130 до 300 нм.

На рисунке 3 б видны глобулы с прожилками, образующие структуру “кораллов”. Глобулы “срастаются” друг с другом, образуя крупные конгломераты неправильной формы.

Результаты измерения ширины линии ФМР нанокompозитного материала УДА/Ni-P с различной концентрацией УДА представлены на рисунке 4.

В спектре ФМР нанокompозитных порошков УДА/Ni-P наблюдаются две резонансные линии в малых ($1 < H_r < 2,5$ кЭ) и больших полях ($8 < H_r < 10$ кЭ), что свидетельствует о формировании агломератов в виде цепочек частиц.

Выводы

Нами получены новые композитные порошки на $Al_2O_3/Ni-P$ и УДА/Ni-P, исследованы магнитные свойства: ширина линии ФМР, резонансное поле, структура частиц. Наличие двух линий ферромагнитного резонанса указывает на агломерацию частиц порошков в виде цепочек, как в

случае порошков $Al_2O_3/Ni-P$, так и в случае порошков УДА/Ni-P

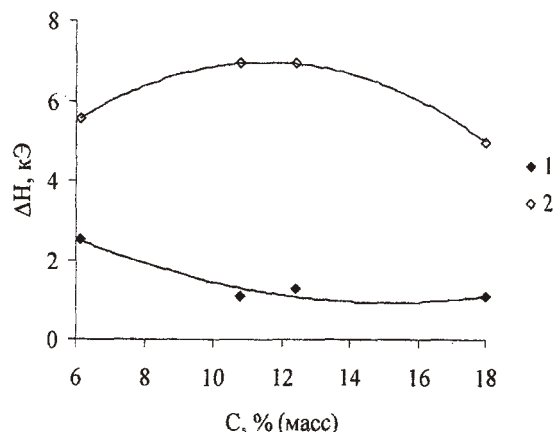


Рисунок 4 – Зависимости ширины линии ФМР нанокompозитного материала УДА/Ni-P от концентрации УДА. 1 – в малых полях, 2 – в больших полях

Работа выполнена при частичной поддержке целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» РНП.2.1.1/2584.

МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК AgCl И NaCl НА НИКЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

61077, Украина, г. Харьков, пл. Свободы, 4; e-mail: Nikolai.T.Gladkikh@univer.kharkov.ua

Введение

Исследования условий образования и устойчивости метастабильных фаз, в частности, переохлажденных жидкостей, представляют как фундаментальный интерес для развития физики фазовых переходов и решения проблемы гомогенного зародышеобразования, так и крайне необходимы для современного материаловедения, поскольку физико-химические и структурные свойства материалов, которые получают путем выращивания из жидкого расплава, определяются кинетикой кристаллизации и, в особенности, величиной переохлаждения.

К настоящему времени явление переохлаждения при кристаллизации наблюдалось различными методами для веществ самой различной природы, как то металлы, сплавы, расплавы солей и органических веществ и т.д. [0–2]. При этом давно установленным фактом является то, что величина переохлаждения при кристаллизации напрямую зависит от того, до какой степени в эксперименте удалось исключить или подавить гетерогенное зародышеобразование, то есть образование новой фазы на примесях, посторонних включениях или

стенках контейнера, в котором содержится расплав. Соответственно, методы, которыми достигаются наибольшие переохлаждения, основаны либо на использовании высоких скоростей охлаждения, что позволяет как бы опередить процесс гетерогенного зародышеобразования и в отдельных случаях дает возможность вообще избежать кристаллизации и получить аморфный (застеклованный) материал, либо на устранении центров кристаллизации путем тщательной очистки и множественных переплавов исследуемого вещества, а также минимизации или полного удаления влияния внешней среды.

Среди последней группы методов весьма плодотворным оказался подход с применением микрообъемов, предложенный Тернбаллом [3], идея которого состоит в том, что если в исходном объеме жидкости содержится конечное количество (n) центров гетерогенной кристаллизации, то, разделив этот объем на достаточно большое (больше чем n) количество малых капель, получим ситуацию, в которой отдельные капли в принципе не должны содержать таких центров. В этих условиях основное влияние на величины наблюдаемых переохлаждений будет оказывать среда, с которой контактирует поверхность

исследуемой жидкости. Уменьшение влияния этой среды или ее полное устранение достигается различными методами, например, подбором специальных инертных эмульсий, проведением экспериментов в невесомости (в космосе или в состоянии свободного падения), использованием различных полей для удержания образцов во взвешенном состоянии и др. [2].

Значительный прогресс в получении предельных переохлаждений достигнут с использованием метода, основанного на изучении механизма конденсации островковых пленок в вакууме на подложке с градиентом температур [4–7]. Суть метода состоит в следующем. Экспериментально установлено, что конденсация металла в вакууме в зависимости от температуры подложки осуществляется по механизму пар-кристалл ниже некоторой температуры T_g (которую называют температурой смены механизма конденсации) или по механизму пар-жидкость при $T_g < T < T_k$ (T_k – критическая температура конденсации). Однако в начальный период конденсации, образующиеся на подложке островки всегда являются жидкими вследствие уменьшения их температуры плавления с размером. Далее, по мере их роста, при достижении размера r , определяемого размерной зависимостью температуры плавления для данного вещества $T_f(r)$, они либо кристаллизуются, либо остаются в жидком состоянии, теперь уже переохлажденном. Поскольку, как было показано электронно-микроскопическими исследованиями [4–7], микроструктуры пленок, сформировавшихся через жидкую и кристаллическую фазы, существенно отличаются одна от другой, поверхности таких пленок различным образом рассеивают свет. Вследствие этого при конденсации металла на подложке с градиентом температур визуально наблюдается граница, разделяющая области, в которых осуществлялись различные механизмы конденсации и, как следует из вышеизложенного, соответствующая предельному переохлаждению конденсируемого вещества в данных условиях.

С помощью этого метода были выполнены систематические исследования для ряда чистых металлов (In, Sn, Bi, Pb, Au, Cu, Fe, Co, Ni) в различных условиях и на различных подложках [4–6], а также для ряда сплавов на их основе (Bi-Pb, Bi-Sb [6, 7]). Эти исследования позволили установить, что в островковых пленках, конденсированных в достаточно чистых условиях, переохлаждение при кристаллизации $\Delta T = T_s - T_g$ (T_s – температуры плавления) металлических островков определяется только характером их взаимодействия с подложкой и достигает максимальных значений в практически не взаимодействующих системах типа металл – углерод, металл – оксид: $\Delta T = (0,3–0,4)T_s$. В качестве параметра, определяющего влияние материала подложки на переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы, используется краевой угол смачивания θ жидким островком конденсируемого металла подложки. Согласно [4–

7] при малых краевых углах переохлаждение мало, а при возрастании θ , (т.е. при ухудшении смачивания), переохлаждение в первом приближении линейно увеличивается и при $\theta \rightarrow 180^\circ$ стремится к постоянному для всех изученных металлов значению, достигающему 0,4 температуры плавления. Можно предположить, что указанные закономерности характерны не только для металлов и их сплавов, но и для веществ другой природы, однако ранее такие исследования не проводились; поэтому в настоящей работе была изучена возможность определения предельных переохлаждений методом вакуумных конденсатов для простых химических соединений.

Методика и результаты исследований

Исследования механизма конденсации и, соответственно, переохлаждений при кристаллизации были выполнены для пленок AgCl и NaCl на никелевой подложке. Выбор объектов обусловлен тем, что среди простых соединений, которые практически не разлагаются при термическом испарении [8] и в достаточно толстых слоях образуют пленки с идентичными массивному материалу свойствами [9], указанные хлориды обладают относительно низкой упругостью паров вблизи температуры плавления, что позволяет рассчитывать, что температура смены механизма конденсации окажется ниже T_k при приемлемых скоростях осаждения пленок. Образцы для исследований препарировались при помощи вакуумной конденсации исследуемых веществ на клиновидную поликристаллическую никелевую ленту с градиентом температуры, которая нагревалась путем пропускания электрического тока. Температура ленты измерялась с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар, приваренных точечной сваркой к ее обратной стороне. Толщина пленок контролировалась кварцевым резонатором в процессе их нанесения и составляла 100–500 нм в различных экспериментах. Непосредственно перед конденсацией солей на ленту путем термического испарения наносился свежий слой никеля толщиной 20–30 нм, который и являлся твердой подложкой в данном исследовании. После завершения конденсации и охлаждения подложки на всех образцах визуально наблюдается четкая граница, разделяющая области с различным светорассеянием, что является следствием различной морфологии поверхности пленок (рисунок 1).

Электронно-микроскопические снимки пленок хлорида натрия, сконденсированных при различных температурах, приведены на рисунке 2. Как можно видеть, пленки NaCl по разные стороны от наблюдаемой границы, так же как и для ранее исследованных металлических конденсатов [4–7], имеют существенно различную микроструктуру. Ниже температуры, соответствующей границе, пленки являются практически сплошными (рисунок 2 а, б), а выше – состоят из отдельных частиц, форма которых близка к шаровому сегменту

(рисунок 2 г, д, е, рисунок 3). Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемая на подложке граница соответствует температуре смены механизма конденсации T_g и является той температурой, до которой переохлаждается химическое соединение при кристаллизации из расплава в данных условиях.

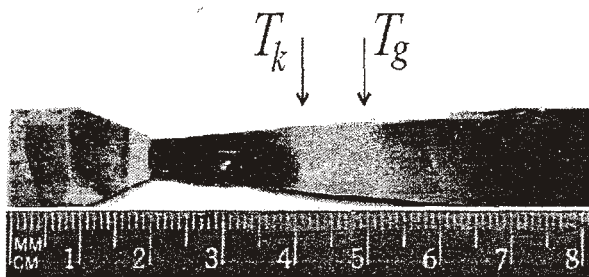


Рисунок 1 – Фотография клиновидной никелевой подложки, на которую сконденсирована пленка NaCl. T_g – температура смены механизма конденсации от пар-жидкость к пар-кристалл, T_k – критическая температура конденсации

Вывод о том, что пленка NaCl при температуре выше T_g находилась в жидком состоянии подтверждается приведенными на рисунке 3 электронно-микроскопическими снимками, сделанными под углом к плоскости подложки, на

которых отчетливо видно, что островки хлорида натрия имеют форму закристаллизовавшихся капель. С использованием метода наклонного наблюдения [6, 10] по таким микроснимкам оценено значение краевого угла смачивания переохлажденным расплавом NaCl никелевой поверхности, которое оказалось равным $\theta \approx 67^\circ$. Для пленок AgCl краевые углы для различных островков характеризуются значительным разбросом и составляют около 60° .

В результате выполненных исследований установлено, что для пленок AgCl и NaCl на никелевой подложке температуры смены механизма конденсации T_g составляют 633 К и 705 К, соответственно, а относительные переохлаждения $\Delta T/T_s = 0,13$ и $0,34$. Полученное для AgCl соотношение значений относительного переохлаждения и краевого угла хорошо согласуется с известными закономерностями для металлов и сплавов [4–7]. В то же время для пленок NaCl с учетом полученных значений углов смачивания следовало бы ожидать меньших переохлаждений. Однако здесь следует принять во внимание то обстоятельство, что в имеющейся зависимости относительного переохлаждения от краевого угла смачивания используются значения θ , соответствующие температуре выше, чем температура плавления исследуемого материала.

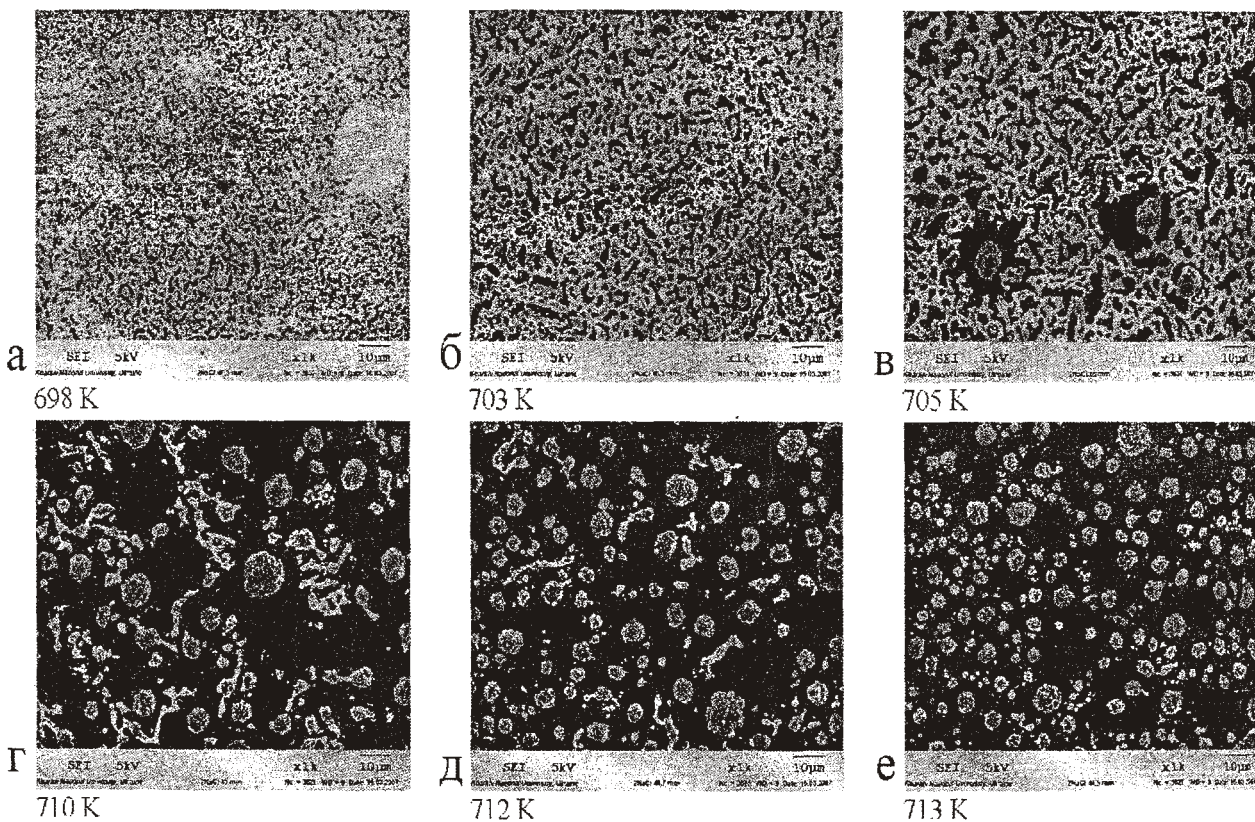


Рисунок 2 – Микроснимки пленок NaCl, сконденсированных при различных температурах на никелевой подложке. а) и б) – механизм конденсации пар-кристалл, г), д) и е) – механизм конденсации пар-жидкость, в) – соответствует границе перехода

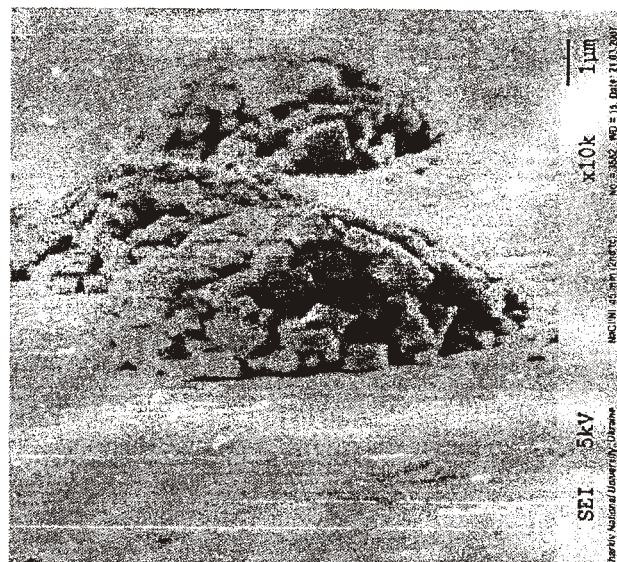
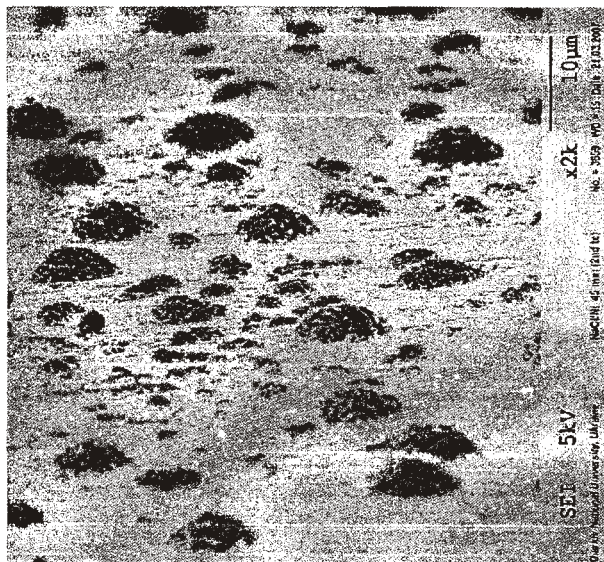


Рисунок 3 – Микроснимки закристаллизовавшихся капель NaCl, сконденсированных при температуре 710 K на никелевой подложке (подложка расположена под углом 70° к оптической оси микроскопа)

Такие значения для вакуумных конденсатов хлорида натрия на никеле получить не представляется возможным, поскольку давление паров NaCl при температуре плавления таково, что критическая температура конденсации оказывается ниже, чем величина T_g . Вследствие этого при анализе результатов для системы NaCl/Ni мы вынуждены использовать значение краевого угла при температуре максимального переохлаждения, которое, как показано на примере ряда металлов в работах [6, 11] может быть значительно ниже величин, соответствующих равновесным фазам. С учетом этого результаты, полученные для хлорида натрия, также не противоречат закономерностям, относящимся к кристаллизации островковых конденсатов металлов и сплавов на различных подложках [4–7]. Характерным для многих ранее исследованных веществ также является то, что использование какой-либо среды или образцов более крупных размеров, как правило, приводит к уменьшению значения переохлаждения, что обычно свидетельствует о присутствии центров гетерогенного зародышеобразования. Аналогичная ситуация имеет место и для хлорида натрия. Так, в работе [12, 13] для капель ряда щелочно-галогидных соединений размером около 5 мкм, образующихся при конденсации соляных паров в среде инертного газа, были получены относительные переохлаждения в пределах $0,15 < \Delta T/T_g < 0,25$. В частности, наблюдаемая в [12, 13] температура кристаллизации капелек NaCl составляет 906 K и соответствующее переохлаждение ($\Delta T/T_g = 0,16$) оказывается заметно меньше, чем значение, полученное в настоящей работе.

Таким образом, выполненные исследования показали, что метод изучения переохлаждений при кристаллизации с использованием вакуумных конденсатов применим для широкого класса веществ и указывают на то, что независимо от того, кристаллизуется ли металл, сплав или химическое соединение, величина относительного

переохлаждения определяется только условиями кристаллизации.

Выводы

- 1 Исследован механизм конденсации пленок AgCl и NaCl на никелевой подложке и определены температуры смены механизма конденсации T_g для указанных соединений 633 и 705 K, соответственно.
2. В предположении, что температура T_g является граничной температурой существования жидкой фазы, найдены переохлаждения при кристаллизации островковых пленок AgCl и NaCl на никелевой подложке, которые составляют 95 и 369 K.

Литература

- 1 Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
2. Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии: Пер. с англ. Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахера. Р.Й. Наумана. – М.: Мир, 1989. – 478с.
3. Холломон Д.Н., Д. Тернбалл. Образование зародышей при фазовых превращениях. В сб.: Усп. физ. металлов. – 1956. – Т 1 – С. 304.
4. Glagkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // Z. Metallkunde. – 1996. – V 87, № 3. – P 233–239.
5. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах // ФММ. 1994. – Т 78. – № 3. – С. 87 – 93.
6. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крысталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (монография). Харьков, ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. – 276 с.

7. Гладких Н. Т., Ларин В.И., Сухов В.Н. Диаграммы состояния и переохлаждения при кристаллизации бинарных сплавов в конденсированных пленках (II. Переохлаждение при кристаллизации) // Расплавы. 1993. – № 5. – С. 8 – 17
8. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майсела. – М.: Советское радио, 1977. – Т 1 – 662 с.
9. Лымарь В.И., Милославский В.К., Агеев Л.А. Временная эволюция спонтанных решеток в тонких светочувствительных пленках AgCl-Ag. // Оптика и спектроскопия. 1997 – Т 83. – № 6. – С. 995 – 1000.
10. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И.,

Григорьева Л.К., Дукаров С.В. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 11 – С. 124 – 131.

11 Дукаров С.В., Гладких Н.Т., Бородин С.А. Температурная зависимость смачивания в переохлажденных конденсатах олова на углеродной подложке // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – № 1 – С. 89 – 93.

12. Уббеллоде А. Р Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

13. Buckle E. R., Ubbelohde A. R. Studies on the Freezing of Pure Liquids. I. Critical Supercooling in Molten Alkali Halides // Proc. R. Soc. London. A. – 1960. – V 259 – P 325 – 340.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

М.М. Михайлов, А.Н. Латин

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г Томск, пр. Ленина, 40; тел.. (3822) 51-05-30; e-mail: alexey_nl@sibmail.com

Исследованы спектры диффузного отражения (ρ_d) и интегральные коэффициенты поглощения (a_s) до и после облучения электронами покрытий класса «солнечный отражатель» (СО), содержащих пигменты – микро-, модифицированные и нанопорошки Al_2O_3 и ZrO_2 .

Терморегулирующие покрытия класса СО ($a_s \leq 0.2$ и $\varepsilon \geq 0.8-0.9$) широко используются в космической технике и предназначены для отражения электромагнитного излучения Солнца, а также переизлучения тепла, выделяемого бортовой аппаратурой, в космическое пространство. Чаще всего покрытия такого класса состоят из пигмента (порошка оксида металла или более сложного соединения) и связующего (органического, либо неорганического). В качестве пигментов для подобных покрытий используются, например, порошки ZnO и TiO_2 , обеспечивающие коэффициент поглощения $a_s \approx 0,2$. Более низкие значения a_s могут быть получены при использовании в качестве пигментов порошков Al_2O_3 и ZrO_2 , отличающихся большим значением ширины запрещенной зоны.

Основным требованием, предъявляемым к таким покрытиям, является малое изменение интегрального коэффициента поглощения при воздействии различных факторов космического пространства. Одним из способов повышения фото- и радиационной стойкости материалов может быть их модифицирование ультрадисперсными (нано-) порошками, выступающими в роли центров релаксации электронных возбуждений и рекомбинации электронно-дырочных пар, образованных при облучении.

Целью настоящей работы является изучение спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения покрытий на основе микро-, модифицированных и нанопорошков диоксида циркония и оксида алюминия, исследование их стабильности к облучению ускоренными электронами и долгосрочное прогнозирование деградации оптических свойств покрытий.

Объектом исследования служили покрытия, состоящие на 75% из пигмента и на 25% из связующего – лака КО-859. Исходными компонентами для получения пигментов были микропорошки оксида алюминия квалификации Ч ТУ 6-09-426-75 и диоксида циркония квалификации ОСЧ 9-2 (ТУ 6-09-4709-79), а также нанопорошки Al_2O_3 и ZrO_2 , полученные плазмохимическим способом [1]. Модифицирование микропорошка осуществляли его смешиванием с 3 масс. % нанопорошка, диспергированием в дистиллированной воде, перемешиванием в магнитной мешалке, выпариванием раствора в сушильном шкафу при $150^\circ C$ и прогревом при температуре $800^\circ C$ в течение 3 час. Таким образом, в качестве пигментов для исследуемых покрытий были взяты микро- и нанопорошки оксида алюминия и диоксида циркония, а также микропорошки Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированные соответствующими нанопорошками.

Измерение спектров диффузного отражения в области 360-2100 нм и облучение образцов проводили в установке «Спектр» [2]. После каждого периода облучения электронами ($E=30$ кэВ, $\phi=1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Phi \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) производили